



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 38 112.7

**Anmeldetag:** 21. August 2002

**Anmelder/Inhaber:** Bayer AG, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Kontinuierliche Herstellung von thermoplastisch  
verarbeitbaren Polyurethanen

**IPC:** C 08 G, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. Mai 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag



Hiebinger

**Kontinuierliche Herstellung von thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanen**

5 Die Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanen.

10 Thermoplastische Polyurethan-Elastomere (TPU) sind seit langem bekannt. Sie sind aufgrund der Kombination hochwertiger mechanischer Eigenschaften mit den bekannten Vorteilen der kostengünstigen thermoplastischen Verarbeitbarkeit von technischer Bedeutung. Durch die Verwendung unterschiedlicher chemischer Aufbaukomponenten lässt sich eine große Variationsbreite mechanischer Eigenschaften erzielen. Eine Übersicht über TPUs, ihre Eigenschaften und Anwendungen wird z.B. in Kunststoffe 68 (1978), Seiten 819 bis 825 oder Kautschuk, Gummi, Kunststoffe 35 (1982), Seiten 568 bis 584 gegeben.

15

TPUs werden aus linearen Polyolen, meist Polyester- oder Polyether-Polyolen, organischen Diisocyanaten und kurzkettigen Diolen (Kettenverlängerern) aufgebaut. Über die Polyole lassen sich eine Vielfalt von Eigenschaftskombinationen gezielt einstellen. Zur Beschleunigung der Bildungsreaktion können zusätzlich  
20 Katalysatoren zugesetzt werden. Zur Einstellung der Eigenschaften können die Aufbaukomponenten in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Polyolen zu Kettenverlängerern von 1:1 bis 1:12. Hierdurch ergeben sich Produkte im Bereich von 70 Shore A bis 75 Shore D.

25 Der Aufbau der thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren kann entweder schrittweise (Prepolymerdosierverfahren) oder durch die gleichzeitige Reaktion aller Komponenten in einer Stufe (one-shot-Dosierverfahren) erfolgen.

30 Die TPUs können kontinuierlich oder diskontinuierlich hergestellt werden. Die bekanntesten technischen Herstellverfahren sind das Bandverfahren (GB-A 1 057 018) und das Extruderverfahren (DE-A 19 64 834, DE-A 23 02 564 und DE-A

20 59 570) . Beim Extruderverfahren werden die Ausgangsstoffe in einen Schneckenreaktor dosiert, dort polyaddiert und in eine gleichmäßige Granulatform überführt. Das Extruderverfahren ist vergleichsweise einfach, hat aber den Nachteil, dass die Homogenität der so hergestellten Produkte aufgrund des gleichzeitigen Ablaufs von Mischen und Reaktion für viele Anwendungen nicht ausreichend ist. Zusätzlich ist  
5 aufgrund des begrenzten Reaktionsraumes und der eingeschränkten Dosiermöglichkeiten die Variabilität in der gezielten Nutzung verschiedener Polyole begrenzt .

Eine Verbesserung hinsichtlich einer gezielten und kontrollierten Herstellung von TPUs mit verbessertem Verarbeitungsverhalten brachte der in EP-A 0 571 828 beschriebene Zweistufenprozeß, bei dem aus einem Polyol und einem Diisocyanat gezielt das Prepolymer in einem Rohrreaktor vor dem Extruder aufgebaut wird. Im angeschlossenen Extruder wird die TPU-Bildung unter Zusatz des Kettenverlängerers abgeschlossen. Aufgrund der in jeder Verfahrensstufe optimalen Be-  
10 dingungen können so TPUs gezielt und kontrolliert hergestellt werden.

Für viele Anwendungen reicht es aber nicht aus, nur ein Polyol für das TPU zu verwenden. Es lassen sich besondere TPU-Eigenschaftskombinationen durch die gleichzeitige Verwendung verschiedener Polyole erzielen. Als Beispiel seien die Kombination von Polyesterpolyolen und Polyetherpolyolen und die Vorteile, die sich  
20 daraus ergeben, genannt. Durch Zusatz von besonderen einbaufähigen phosphorhaltigen Polyolen kann die Flammwidrigkeit verbessert werden, ohne dass andere Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

Setzt man die teilweise chemisch sehr verschiedenen Polyole gleichzeitig (Prepolymer-Verfahren) oder sogar zusammen mit dem Kettenverlängerer (one shot-Verfahren) in einem kontinuierlichen Herstellprozeß mit dem Diisocyanat um, werden wahrscheinlich aufgrund der nicht mehr optimalen Reaktionsbedingungen für alle Einsatzstoffe klebrige, schlecht verarbeitbare TPU erhalten.

Aufgabe war es daher, ein wirtschaftlich günstiges, kontinuierliches Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem es möglich ist, gut verarbeitbare, homogene nicht klebrige TPUs technisch einfach herzustellen.

- 5 Diese Aufgabe konnte überraschend durch ein kontinuierliches mehrstufiges Herstellverfahren gelöst werden.

10 Gegenstand der Erfindung ist daher ein mehrstufiges Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Polyurethanelastomere (TPU) mit Zugfestigkeiten von  $>30$  MPa (gemessen nach EN ISO 527-3), welches dadurch gekennzeichnet ist, dass

a) ein Prepolymer I durch Umsetzung von

15 A) wenigstens einem organischen Diisocyanat mit

B) einem Polyol 1 mit im Mittel mindestens 1,8 und höchstens 3,0 zerewitinoeffaktiven Wasserstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $\overline{M}_n$  von 450 bis 10000

20

hergestellt wird,

b) das unter a) hergestellte Prepolymer I mit

25 C) einem Polyol 2, das von Polyol 1 verschieden ist, mit im Mittel mindestens 1,8 und höchstens 3,0 zerewitinoeffaktiven Wasserstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $\overline{M}_n$  von 60 bis 10000 zu einem Prepolymer II umgesetzt wird, wobei unter Hinzuziehung der Reaktionskomponenten (A), (B) und (C) ein Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der NCO-reaktiven Gruppen von 1,2:1 bis 30 10:1 eingestellt wird,

c) das unter b) hergestellte Prepolymer II mit

5 D) mindestens einem niedermolekularen Polyol oder Polyamin mit im Mittel mindestens 1,8 und höchstens 3,0 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $\overline{M}_n$  von 60 bis 400 als Kettenverlängerer in einem mit hoher Scherenergie arbeitenden Hochviskosreaktor vollständig umgesetzt wird,

10 wobei die Schritte a) bis c) gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren (F) und gegebenenfalls unter Zugabe von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge TPU, weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe E) durchgeführt werden, wobei insgesamt unter Hinzuziehung sämtlicher Reaktionskomponenten der Stufen a) bis c) ein Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der NCO-reaktiven Gruppen  
15 von 0,9:1 bis 1,2:1 eingestellt wird.

Als organische Diisocyanate (A) kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, heterocyclische und aromatische Diisocyanate in Betracht, wie sie z.B. in Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben  
20 werden.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: aliphatische Diisocyanate, wie Hexamethylen-diisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate, wie Isophorondiisocyanat, 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und -2,6-cyclohexan-diisocyanat sowie die  
25 entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische und aromatische Diisocyanate, wie 2,4-Toluylendiisocyanat, Gemische aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, Gemische aus 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, urethanmodifizierte flüssige 4,4'-Diphenylmethandiisocyanate  
30 und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanate, 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-ethan-(1,2)

und 1,5-Naphthylendiisocyanat. Vorzugsweise verwendet werden Diphenylmethandiisocyanat-Isomerengemische mit einem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanatgehalt von größer als 96 Gew.-% und insbesondere 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 1,5-Naphthylendiisocyanat. Die genannten Diisocyanate können einzeln oder in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen. Sie können auch zusammen mit bis zu 15 % (berechnet auf Gesamt-Diisocyanat), aber höchstens soviel eines Polyisocyanates, dass ein thermoplastisch verarbeitbares Produkt entsteht, verwendet werden. Beispiele sind Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat und Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate.

Bei den Komponenten B) handelt es sich bevorzugt um Polyester-, Polyether-, Polycarbonatpolyole oder um Polyole, die Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel- und/oder Siliziumatome enthalten, oder um Gemische aus diesen. Unter den Polyolen mit Heteroatomen sind besonders bevorzugt Phosphat-, Phosphonat- und Phosphinoxidhaltige Polyole.

Als Komponente B) (Polyol 1) werden bevorzugt lineare hydroxylterminierte Polyole mit im Mittel 1,8 bis 3,0 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen pro Molekül, bevorzugt 1,8 bis 2,2 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen pro Molekül, und mit einem Molekulargewicht von 450 bis 10000 g/mol eingesetzt. Produktionsbedingt enthalten diese oft kleine Mengen an nichtlinearen Verbindungen. Häufig spricht man daher auch von "im wesentlichen linearen Polyolen".

Geeignete Polyether-Diole können dadurch hergestellt werden, dass man ein oder mehrere Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umsetzt. Als Alkylenoxide seien z.B. genannt: Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Epichlorhydrin und 1,2-Butylenoxid und 2,3-Butylenoxid. Vorzugsweise Anwendung finden Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser,

Aminoalkohole, wie N-Alkyl-diethanolamine, beispielsweise N-Methyl-diethanolamin und Diole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol. Gegebenenfalls können auch Mischungen von Startermolekülen eingesetzt werden. Geeignete Polyetherole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans. Es können auch trifunktionelle Polyether in Anteilen von 0 bis 30 Gew.% bezogen auf die bifunktionellen Polyether eingesetzt werden, jedoch höchstens in solcher Menge, dass ein thermoplastisch verarbeitbares Produkt entsteht. Die im wesentlichen linearen Polyether-Diole haben vorzugsweise Molekulargewichte von 450 bis 5000 g/mol. Sie können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen.

Geeignete Polyester-Diole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure und aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische, z.B. in Form einer Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuremischung, verwendet werden. Zur Herstellung der Polyester-Diole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie Carbonsäurediester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Glykole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,3-Propandiol und Dipropylenglykol. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die mehrwertigen Alkohole allein oder gegebenenfalls in Mischung untereinander verwendet werden. Geeignet sind ferner Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solchen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie 1,4-Butandiol und/oder 1,6-Hexandiol, Kondensationsprodukte von  $\omega$ -Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise  $\omega$ -Hydroxycaprinsäure und vorzugsweise Polymerisationsprodukte von Lactonen, beispielsweise gegebenenfalls

substituierten  $\omega$ -Caprolactonen. Als Polyester-Diole vorzugsweise verwendet werden Ethandiol-polyadipate, 1,4-Butandiol-polyadipate, Ethandiol-1,4-butandiol-polyadipate, 1,6-Hexandiol-neopentylglykol-polyadipate, 1,6-Hexandiol-1,4-butandiol-polyadipate und Poly-caprolactone. Die Polyester-Diole besitzen bevorzugt

5 Molekulargewichte von 450 bis 5000 g/mol und können einzeln oder in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen.

Als Komponente C) (Polyol 2) werden ebenfalls lineare hydroxylterminierte Polyole mit im Mittel 1,8 bis 3,0 zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül und mit einem Molekulargewicht von 60 bis 10000 g/mol eingesetzt. Es können die

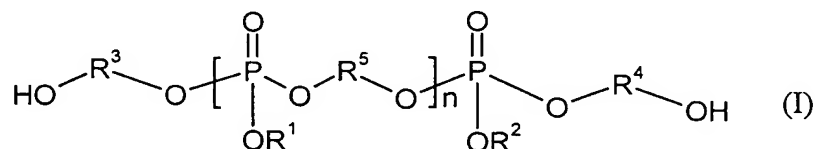
10 vorgenannten Verbindungen, die als Komponente B) eingesetzt werden, verwendet werden, wobei das Polyol 2 jedoch von Polyol 1 beim Einsatz im Verfahren unterschiedlich ist.

15 Besonders bevorzugt als Polyol(2) sind Polyester-, Polyether-, Polycarbonat-Polyole oder Gemische aus diesen mit einem Molekulargewicht von 100 bis 5000 g/ml und mit im Mittel 1,8 bis 2,2 zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül.

Es können vorzugsweise auch spezielle Polyole mit Heteroatomen, wie z.B. Stickstoff-, Phosphor-, Silicium- oder Schwefelhaltige Polyole, eingesetzt werden. Be-

20 besonders bevorzugt sind Phosphat-, Phosphonat- oder Phosphinoxidhaltige Polyole mit einem Molekulargewicht von 100 bis 5000 g/mol und mit im Mittel 1,8 bis 2,2 zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül.

25 Bevorzugt werden als Phosphat Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt:



mit

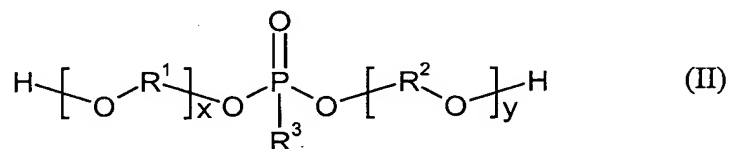


$R^1, R^2 =$  H, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 24 C-Atomen, substituierte oder nicht substituierte Arylreste mit 6 bis 20 C-Atomen, substituierte oder nicht substituierte Aralkylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Alkarylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, wobei  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sein können,

$R^3, R^4, R^5 =$  verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 24 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Arylreste mit 6 bis 20 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Aralkylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Alkarylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, wobei  $R^3, R^4, R^5$  gleich oder verschieden sein können,

$n =$  0 bis 100

Bevorzugt werden als Phosphonat Verbindungen der allgemeinen Formel (II) eingesetzt:



mit

$R^1, R^2 =$  verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 24 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Arylreste mit 6 bis 20 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Aralkylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Alkarylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, wobei  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sein können,

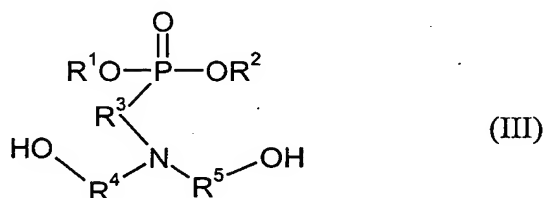
$R^3 =$  H, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 24 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Arylreste mit 6 bis 20 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Aralkylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Alkarylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, wobei  $R^3$  gleich oder verschieden sein können,

tuerte oder nicht-substituierte Aralkylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Alkarylreste mit 6 bis 30 C-Atomen,

x, y = 1 bis 50.

5

Ebenfalls als Phosphonat können Verbindungen der allgemeinen Formel (III) bevorzugt zum Einsatz kommen:



10 mit

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 24 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Arylreste mit 6 bis 20 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Aralkylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Alkarylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können,

15

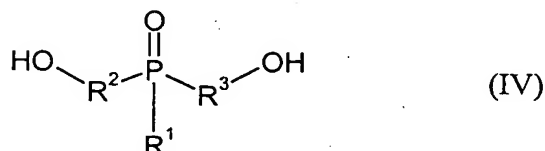
R<sup>3</sup> = verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 24 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Arylreste mit 6 bis 20 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Aralkylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Alkarylreste mit 6 bis 30 C-Atomen.

20

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> = verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 24 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Arylreste mit 6 bis 20 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Aralkylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Alkarylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, wobei R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sein können.

25

Bevorzugt werden als Phosphinoxid Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) eingesetzt:



5

mit

10

$\text{R}^1 =$  H, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 24 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Arylreste mit 6 bis 20 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Aralkylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Alkarylreste mit 6 bis 30 C-Atomen,

15

$\text{R}^2, \text{R}^3 =$  verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 24 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Arylreste mit 6 bis 20 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Aralkylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, substituierte oder nicht-substituierte Alkarylreste mit 6 bis 30 C-Atomen, wobei  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gleich oder verschieden sein können.

20

25

Als Kettenverlängerer D) werden niedermolekulare Polyole oder Polyamine mit im Mittel 1,8 bis 3,0 zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül und einem Molekulargewicht von 60 bis 400 g/mol eingesetzt, vorzugsweise aliphatische Diole mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und insbesondere 1,4-Butandiol. Geeignet sind jedoch auch Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Terephthalsäure-bis-ethylenglykol oder Terephthalsäure-bis-1,4-butandiol, Hydroxyalkylenether des Hydrochinons, wie z.B. 1,4-Di( $\beta$ -hydroxyethyl)-hydrochinon, ethoxylierte Bisphenole, wie z.B. 1,4-Di( $\beta$ -hydroxyethyl)-bisphenol A, (cyclo)aliphatische Diamine, wie z.B. Isophorondiamin, Ethylendiamin, 1,2-Propylen-diamin,

1,3-Propylen-diamin, N-Methyl-propylen-1,3-diamin, N,N'-Dimethyl-ethylendiamin und aromatische Diamine, wie z.B. 2,4-Toluylen-diamin und 2,6-Toluylen-diamin, 3,5-Diethyl-2,4-toluylen-diamin und/oder 3,5-Diethyl -2,6-toluylen-diamin und primäre mono-, di-, tri- und/oder tetraalkylsubstituierte 4,4'-Diaminodiphenylmethane. Es können auch Gemische der oben genannten Kettenverlängerer eingesetzt werden. Daneben können auch kleinere Mengen an Triolen zugesetzt werden.

Weiterhin können in geringen Mengen auch übliche monofunktionelle Verbindungen, z. B. als Kettenabbrecher oder Entformungshilfen, eingesetzt werden. Beispielshaft genannt seien Alkohole wie Oktanol und Stearylalkohol oder Amine wie Butylamin und Stearylamin.

Zur Herstellung der TPUs können die Aufbaukomponenten, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen vorzugsweise in solchen Mengen zur Reaktion gebracht werden, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen aus A) zur Summe der NCO-reaktiven Gruppen, insbesondere der OH- (bzw. NH-)Gruppen der niedermolekularen Verbindungen D) und der Polyole B) und C), 0,9:1,0 bis 1,2:1,0, vorzugsweise 0,95:1,0 bis 1,10:1,0 beträgt.

Geeignete Katalysatoren sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethyl-piperazin, 2-(Dimethylamino-ethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Bevorzugte Katalysatoren sind organische Metallverbindungen, insbesondere Titansäureester, Eisen- und/oder Zinnverbindungen.

Neben den TPU-Komponenten und den Katalysatoren können auch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (E) bis zu 20 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge TPU,

zugesetzt werden. Sie können in einer der TPU-Komponenten, vorzugsweise in der Komponente B), gelöst werden oder auch ggf. nach erfolgter Reaktion in einem nachgeschalteten Mischaggregat, wie z.B. einem Extruder, zudosiert werden.

- 5 Genannt seien beispielsweise Gleitmittel, wie Fettsäureester, deren Metallseifen, Fettsäureamide, Fettsäureesteramide und Siliconverbindungen, Antiblockmittel, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze und Verfärbung, Flamm-  
schutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, anorganische und/oder organische Füllstoffe und  
10 Verstärkungsmittel. Verstärkungsmittel sind insbesondere faserartige Verstärkungs-  
stoffe wie z.B. anorganische Fasern, die nach dem Stand der Technik hergestellt  
werden und auch mit einer Schlichte beaufschlagt sein können. Nähere Angaben  
über die genannten Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der  
Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers", Band XVI,  
Polyurethane, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, dem  
15 Taschenbuch für Kunststoff-Additive von R.Gächter u. H.Müller (Hanser Verlag  
München 1990) oder der DE-A 29 01 774 zu entnehmen.

- Weitere Zusätze, die in das TPU eingearbeitet werden können, sind Thermoplaste,  
beispielsweise Polycarbonate und Acrylnitril/Butadien/Styrol-Terpolymere, insbe-  
20 sondere ABS. Ebenfalls können andere Elastomere wie Kautschuk, Ethy-  
len/Vinylacetatcopolymere, Styrol/Butadiencopolymere sowie andere TPU's verwen-  
det werden. Weiterhin zur Einarbeitung geeignet sind handelsübliche Weichmacher  
wie Phosphate, Phthalate, Adipate, Sebacate und Alkylsulfonsäureester.

- 25 Das erfindungsgemäße Herstellverfahren wird vorzugsweise wie folgt ausgeführt:

- Die Komponenten der Stufe a) werden bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelz-  
punktes, bevorzugt bei Temperaturen von 50 bis 220°C, kontinuierlich vermischt und  
zum Prepolymer I umgesetzt. Diese Stufe wird vorzugsweise in einem Misch-  
30 aggregat mit hoher Scherenergie durchgeführt. Beispielsweise können ein Mischkopf  
bzw. ein hochtouriger Rohrmischer, eine Düse oder ein Statikmischer verwendet

werden. Einsetzbare Statikmischer sind in Chem.-Ing. Techn. 52, Nr. 4, Seite 285 bis 291 sowie in "Mischen von Kunststoff und Kautschukprodukten", VDI-Verlag, Düsseldorf 1993, beschrieben. Beispielhaft seien SMX-Statikmischer der Firma Sulzer erwähnt.

5

In einer anderen Ausführungsform kann für die Reaktion auch ein Rohr als Reaktor verwendet werden.

10

Die Prepolymerreaktion der Stufe a) sollte im wesentlichen zum vollständigen Umsatz (bezogen auf das Polyol 1) gebracht werden. Vorzugsweise sollten in dieser Stufe mehr als 85 Mol-% des eingesetzten Polyols umgesetzt werden. Die Reaktionstemperaturen sollten oberhalb von 100°C liegen, bevorzugt zwischen 120°C und 250°C. Für den kontinuierlich ablaufenden Prozess wird der Reaktor in seinem Volumen so bemessen, dass im Zusammenspiel mit der Reaktionstemperatur und dem Durchsatz der geforderte Umsatz gewährleistet ist.

15

20

Bevorzugt wird in der Stufe b) das Polyol 2, welches auf oberhalb seines Schmelzpunktes vorgeheizt ist, mit hoher Scherenergie in das Prepolymer I kontinuierlich eingemischt und zur Reaktion zum Prepolymer II gebracht. Auch für diese Stufe können die oben erwähnten Reaktoren verwendet werden. Bevorzugt wird für diese Stufe ein von Stufe a) getrennter Reaktor benutzt.

25

Auch für diese Stufe b) wird der Reaktor in seinem Volumen so bemessen, dass im Zusammenspiel mit der Reaktionstemperatur und dem Durchsatz ein Umsatz von >85 Mol-% des eingesetzten Polyols 2 gewährleistet ist.

In einer besonderen Ausführungsform kann diese Stufe auch in einem ersten Teil eines Mehrwellenextruders (z.B. ein Zweiwellenknetter ZSK) durchgeführt werden.

Unter Hinzuziehung aller Reaktionskomponenten der Stufen a) und b) wird vorzugsweise ein Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der NCO-reaktiven Gruppen von 1,2:1 bis 10:1 eingestellt.

- 5 In der Stufe c) wird das Prepolymer II bevorzugt kontinuierlich mit dem niedermolekularen Polyol bzw. Polyamin als Kettenverlängerer vermischt und in einem Hochviskosreaktor zum TPU umgesetzt.

- 10 Die Einmischung des Kettenverlängerers erfolgt vorzugsweise in einem mit hoher Scherenergie arbeitenden Mischaggregat. Beispielfhaft seien ein Mischkopf, ein Statikmischer, eine Düse oder ein Mehrwellenextruder genannt. Bevorzugt werden die Vermischung und die Reaktion der Komponenten dieser Stufe in einem Mehrwellenextruder (z.B. in einem Zweiwellenknetter ZSK) durchgeführt.

- 15 Die Reaktionsstufe c) wird vorzugsweise in einem von a) und b) verschiedenen Reaktor durchgeführt.

- 20 Die Temperaturen der Extrudergehäuse werden so gewählt, dass die Reaktionskomponenten zum vollständigen Umsatz gebracht werden und die mögliche Einarbeitung der oben erwähnten Hilfsstoffe beziehungsweise der weiteren Komponenten bei größtmöglicher Produktschonung durchgeführt werden kann.

Am Ende des Extruders wird granuliert. Man erhält gut zu verarbeitende Granulate.

- 25 Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte TPU kann zu Spritzgießartikeln und zu homogenen Extrusionsartikeln verarbeitet werden.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

**Beispiele****TPU-Rezeptur:**

Polyol 1:	Terathane® 1000	52,3 Gew.-Teile
Polyol 2:	Exolit® OP 560	5,5 Gew.-Teile
Kettenverlängerer D):	Butandiol-1,4	6,2 Gew.-Teile
Isocyanat:	Desmodur® 44 M (MDI)	35,1 Gew.-Teile
Zusätze:	Licowax® C	0,4 Gew.-Teile
	Irganox® 1010	0,5 Gew.Teile
	Zinndioctoat	0,011 Gew.Teile

5

Terathane® 1000 Polyether mit einem Molekulargewicht von  $M_n = 1000$  g/mol;  
Produkt der Firma Du Pont de Nemours

Desmodur® 44 M Diphenylmethan-4,4-diisocyanat der Firma Bayer AG

Exolit® OP 560 Flammenschutzmittel auf Basis Diol-Phosphonat der Firma  
Clariant GmbH - Molekulargewicht ca. 300

10

Irganox® 1010 Tetrakis(methylen-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxycinnamate))-  
methan der Firma Ciba Specialty Chemicals Inc.

Licowax® C Ethylen-bis-stearylamid der Firma Clariant

15

**Beispiel 1** (Vergleich)

(ZSK-one shot-Verfahren)

Das Polyol 1, in dem Zinndioctoat als Katalysator gelöst waren, wurde auf 200°C  
erhitzt und mittels einer Zahnradpumpe kontinuierlich in das erste Gehäuse einer  
ZSK 53 (Zweiwellenextruder der Firma Werner/Pfleiderer) dosiert.

20

In das gleiche Gehäuse wurden das mit dem Butandiol-1,4 vorgemischte Polyol 2  
(60°C), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (Desmodur® 44M) (60°C) und Licowax® C  
kontinuierlich dosiert.

25



Die ZSK war auf 220 bis 230°C (Gehäuse 1 bis 8) erhitzt. Die letzten 4 Gehäuse wurden gekühlt. Die Drehzahl der Schnecke betrug 290 U/min.

5 Am Ende der Schnecke wurde die heiße Schmelze als Strang abgezogen, im Wasserbad gekühlt und granuliert.

**Beispiel 2** (Vergleich)

(ZSK-Prepolymerdosierverfahren)

10 Dieser Versuch wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, dass das Polyol 2 und das Butandiol-1,4 nicht in das Gehäuse 1, sondern in das Gehäuse 7 der ZSK dosiert wurden.

**Beispiel 3** (Vergleich)

15 (Zweistufenverfahren)

Dieser Versuch wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, dass das Polyol 1 und das MDI kontinuierlich in einen Statkmischer einer Statkmischerstrecke von 3x DN 20 (SMX der Firma Sulzer) dosiert wurden.  
20 Diese Statkmischerstrecke führte direkt in das Gehäuse 1 der ZSK.

**Beispiel 4** (erfindungsgemäß)

(Mehrstufen-Prepolymerdosierverfahren)

25 Dieser Versuch wurde analog zu Beispiel 3 durchgeführt. Die kontinuierliche Zugabe und Reaktion von Polyol 2 erfolgte in einem Reaktor, bestehend aus einem DN 18-Statkmischer und einem Rohr (Länge-Durchmesser-Verhältnis : 80). Dieser Reaktor war direkt nach der Statkmischerstrecke aus Beispiel 3 montiert und führte direkt in das Gehäuse 1 der ZSK.

30

Die Ergebnisse der Produktprüfung sind in der Tabelle angegeben.

### **Messung der MVR-Werte (MVR =Melt volume rate)**

Der MVR-Wert der Granulate wurde gemäß ISO 1133 mit 10 kg Gewicht gemessen.

### **5 Herstellung der Spritzgießkörper**

Das jeweilige TPU-Granulat aus den Beispielen 1 bis 4 wurde in einer Spritzgießmaschine D 60 (32er Schnecke der Firma Mannesmann) aufgeschmolzen (Massetemperatur ca. 230°C) und zu Platten geformt (125 mm x 50 mm x 2 mm).

10

### **Schlauchextrusion**

Das jeweilige TPU-Granulat aus den Beispielen 3 und 4 wurde in einem Einwellen-Extruder 30/25D (Plasticorder PL 2000-6 der Firma Brabender) aufgeschmolzen (Dosierung 3 kg/h; 230 bis 195°C) und durch einen Schlauchkopf zu einem Schlauch extrudiert.

15

### **Mechanische Prüfung bei Raumtemperatur**

Der Modul bei 100 % Dehnung und die Reißfestigkeit wurden an den Spritzgießkörpern nach DIN 53 405 gemessen.

20

### **Ermittlung der Flammsechzeigenschaften:**

Die Flammsechzeigenschaften wurden gemäß UL94 V bei einer Dicke des Prüfkörpers von 3 mm ermittelt (beschrieben in Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, „Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances“, S14 ff, Northbrook 1998 und J. Triotzsch, „International Plastics Flammability Handbook“, S 346 ff, Hanser Verlag, München 1990).

25  
30

In diesem Test bedeutet eine V 0-Bewertung ein nicht brennendes Abtropfen. Ein Produkt mit dieser Bewertung wird deshalb als flammwidrig bezeichnet. Eine V 2-Bewertung bedeutet ein brennendes Abtropfen, d.h. fehlende Flammwidrigkeit.

## Ergebnisse:

Beispiel	Reaktor : Statikmischer Extruder	Dosierung Polyol 1	Dosierung Polyol 2	Dosierung Kettenver- längerer D	Dosierung MDI	Granulat	MVR 200°C 10 kg	100 % -Modul [MPa]	Reißfestig- keit [MPa]	UL 94- Test (3 mm)	Schlauch- Extrusion
1*	ZSK 53	Geh.1- ZSK	Geh.1-ZSK	Geh.1-ZSK	Geh.1- ZSK	klebt	20	6,7	39	V 2	
2*	ZSK 53	Geh.1- ZSK	Geh.7-ZSK	Geh.7-ZSK	Geh.1- ZSK	klebt stark; nicht zu verarbeiten	42				
3*	3xDN20 / ZSK 53	1. DN20	Geh.1-ZSK	Geh.1-ZSK	1. DN20	klebt	25	6,2	47	V 0	inhomogenes Extrudat
4	3xDN20 / 1x DN18 / Rohr / ZSK 53	1. DN20	1. DN18	Geh.1-ZSK	1. DN20	klebt nicht gut granulier- fähig	7	6,7	48	V 0	homogenes Extrudat

\* nicht erfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel

Geh. = Gehäuse  
 ZSK 53 = (Zweiwellenknetter der Firma Werner/Pfleiderer)  
 3 x DN 20 = Statikmischerstrecke aus drei DN 20 Statikmischern der Firma Sulzer  
 1 x DN 18 = ein Statikmischer DN 18 der Firma Sulzer

Die TPU-Granulate die nach dem one-Shot-Verfahren (Beispiel 1) hergestellt wurden, waren klebrig und erreichten im Flammtest nur V2-Bewertung Die Klebrigkeit von Granulaten erschwert deren weitere Verarbeitung und deren Handlung (Fördern, Umfüllen usw.).

5

Die nach dem ZSK-PrepolymerVerfahren hergestellten Produkte waren so stark klebrig, dass sie nicht zu verarbeiten waren (Beispiel 2).

10

Die nach dem Zweistufen-Prepolymer-Verfahren (Beispiel 3) hergestellten TPU-Produkte waren auch klebrig. Bei der Verarbeitung wurden inhomogene Extrusionsschläuche erhalten.

15

Die nach dem erfindungsgemäßen Mehrstufenverfahren (Beispiel 4) hergestellten Granulate waren dagegen nicht klebrig und ließen sich sehr gut zu TPU-Artikeln (z.B. Extrusionsschläuchen) mit ausgezeichneten TPU-Eigenschaften verarbeiten.

Patentansprüche

1. Mehrstufiges Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Polyurethanelastomere (TPU) mit Zugfestigkeiten von  $>30$  MPa (gemessen nach EN ISO 527-3), dadurch gekennzeichnet, dass

a) ein Prepolymer I durch Umsetzung von

A) wenigstens einem organischen Diisocyanat mit

B) einem Polyol 1 mit im Mittel mindestens 1,8 und höchstens 3,0 zerewitinoeffaktiven Wasserstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $\overline{M}_n$  von 450 bis 10000 hergestellt wird,

b) das unter a) hergestellte Prepolymer I mit

C) einem Polyol 2, das von Polyol 1 verschieden ist, mit im Mittel mindestens 1,8 und höchstens 3,0 zerewitinoeffaktiven Wasserstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $\overline{M}_n$  von 60 bis 10000 zu einem Prepolymer II umgesetzt wird, wobei unter Hinzuziehung der Reaktionskomponenten (A) und (B) und (C) ein Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der NCO-Reaktiven Gruppen von 1,2:1 bis 10:1 eingestellt wird,

c) das unter b) hergestellte Prepolymer II mit

D) mindestens einem niedermolekularen Polyol oder Polyamin mit im Mittel mindestens 1,8 und höchstens 3,0 zerewitinoeffaktiven Wasserstoffatomen und einem zahlenmittleren Mole-

kulargewicht  $\overline{M}_n$  von 60 bis 400 als Kettenverlängerer in einem mit hoher Scherenergie arbeitenden Hochviskosreaktor vollständig umgesetzt wird,

- 5 wobei die Schritte a) bis c) gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren F) und gegebenenfalls unter Zugabe von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge TPU, weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe E) durchgeführt werden, wobei insgesamt unter Hinzuziehung sämtlicher Reaktionskomponenten der Stufen a) bis c) ein Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der
- 10 NCO-reaktiven Gruppen von 0,9:1 bis 1,2:1 eingestellt wird.
2. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Polyurethanelastomere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zerewitinoeffaktive Wasserstoffatome enthaltenden Polyole 1 und 2 Polyester-
- 15 polyole, Polyetherpolyole, Polycarbonatpolyole oder Polyole, die Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel- oder Siliziumatome enthalten, oder Gemische aus diesen sind.
3. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Polyurethanelastomere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zerewitinoeffaktive Wasserstoffatome enthaltenden niedermolekularen Polyole
- 20 in D) Ethylenglykol, Butandiol, Hexandiol, 1,4-Di-( $\beta$ -hydroxyethyl)-hydrochinon und/oder 1,4-Di-( $\beta$ -hydroxyethyl)-bisphenol A sind.
4. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Polyurethanelastomere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Diisocyanat A) ein aromatisches Diisocyanat, insbesondere ein Diphenylmethandiisocyanat-Isomerengemisch mit einem 4,4'-Diphenyl-
- 25 methandiisocyanatgehalt von >96 Gew.-% ist.

5. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Polyurethanelastomere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zerewitinoffaktive Wasserstoffatome enthaltende Polyol 2 eine organische phosphorhaltige Verbindung, mit im Mittel mindestens 1,5 und höchstens 2,5 zerewitinoffaktive Wasserstoffatomen und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $\overline{M}_n$  von 100 bis 5000 in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an TPU, ist.  
5
6. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Polyurethanelastomere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufen a) und b) in getrennten Reaktoren durchgeführt werden.  
10
7. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Polyurethanelastomere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe c) in einem von a) und b) verschiedenen Reaktor durchgeführt wird.  
15
8. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Polyurethanelastomere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufe c) in einem Mehrwellenextruder durchgeführt wird.  
20
9. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 hergestellten thermoplastischen verarbeitbaren Polyurethanelastomeren zur Herstellung von Spritzgießartikeln und Extrusionsartikeln.



**Kontinuierliche Herstellung von thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanen**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanen mit verbessertem Verarbeitungsverhalten auf Basis verschiedener Polyolen.